

Abstract of DE19520935

The novel combinations of active agents of A) 8-t-butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]-decane of the formula (I) and B) 1-(4-chloro-phenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol of the formula (II) (= tebuconazole) and C) 2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolane of the formula (III) (= propiconazole) have excellent fungicidal properties.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 195 20 935 A 1**

⑥① Int. Cl. 9:
A 01 N 43/653

②① Aktenzeichen: 195 20 935.4
②② Anmeldetag: 8. 6. 95
②③ Offenlegungstag: 12. 12. 96

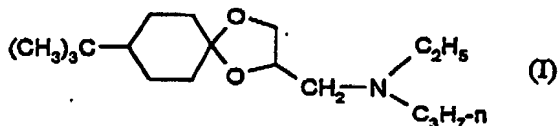
DE 19520935 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

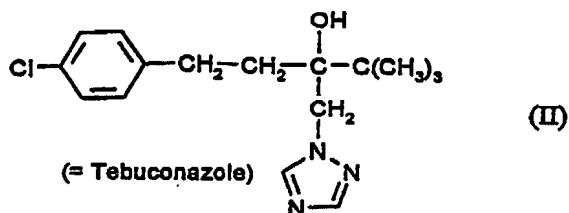
⑦② Erfinder:
Dutzmann, Stefan, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 40721 Hilden,
DE; Siebert, Reinhard, Dr., 51467 Bergisch Gladbach,
DE; Krämer, Wolfgang, Dr., 51399 Burscheid, DE

⑥④ Fungizide Wirkstoffkombinationen

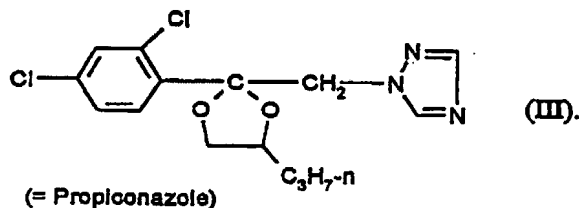
⑥⑦ Die neuen Wirkstoffkombinationen aus
A) 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]-decan der Formel



und
B)
1-(4-Chlor-phenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol der Formel



und
C) 2-(2,4-Dichlor-phenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan der Formel



besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften.

DE 19520935 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 050/256

6/24

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus dem bekannten 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]decan und zwei weiteren bekannten Triazolyl-Derivaten bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von Pilzen geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, daß 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]decan, 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol (= Tebuconazole) und 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan (= Propiconazole) fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 281 842, EP-A 0 040 345 und DE-A 25 51 560).

Weiterhin ist schon bekannt, daß Mischungen

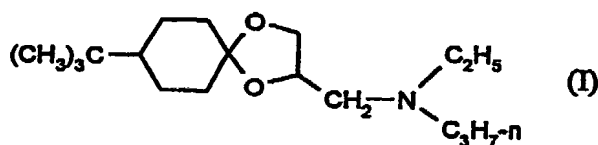
- aus 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]decan und Tebuconazole, oder
- aus 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]decan und Propiconazole oder
- aus Tebuconazole und Propiconazole

zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. EP-A 0 393 746 und EP-A 0 627 163).

Sowohl die Wirksamkeit der einzelnen Komponenten als auch der bekannten Mischungen aus jeweils zwei Wirkstoffen ist gut. Bei sehr niedrigen Aufwandmengen läßt die fungizide Potenz allerdings in manchen Fällen zu wünschen übrig.

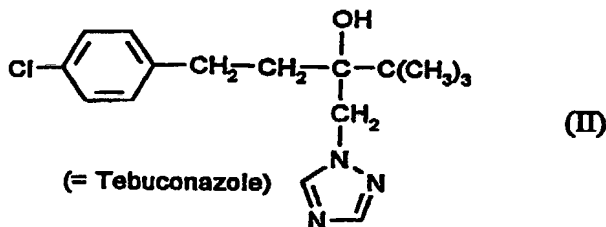
Es wurde nun gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen aus

A) 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]decan der Formel



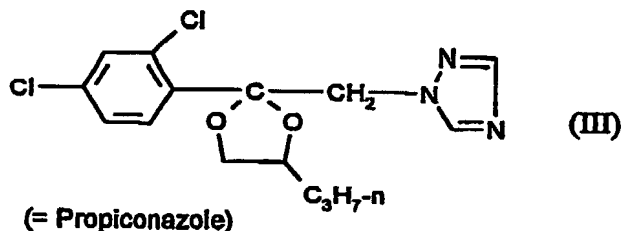
und

B) 1-(4-Chlor-phenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol der Formel



und

C) 2-(2,4-Dichlor-phenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan der Formel



sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise ist die fungizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen aus drei Wirkstoffen wesentlich höher als die Wirkungen der einzelnen Komponenten bzw. die Wirkungen der vorbekannten Mischungen aus jeweils zwei Wirkstoffen. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer, echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Die in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe und auch die aus diesen

Komponenten möglichen Kombinationen aus jeweils zwei Wirkstoffen sind bekannt (vgl. EP-A 0 281 842, EP-A 0 040 345, DE-A 25 51 560, EP-A 0 393 796 und EP-A 0 627 163). Die Wirkstoffe der Formeln (II) und (III) können auch in Form von Säureadditions-Salzen eingesetzt werden.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I) 0,1 bis 1,5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 Gewichtsteile an Wirkstoff der Formel (II) und 0,1 bis 1,5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 Gewichtsteile an Wirkstoff der Formel (III).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich besonders gut zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Pyrenophora teres, Erysiphe graminis, Leptosphaeria nodorum, Rhynchosporium secalis, Septoria tritici, Puccinia spp., Fusarium spp. und Cochliobolus sativus.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

In den Formulierungen können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent an Wirkstoffen, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden.

Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von

0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe und auch die Kombinationen aus jeweils zwei Wirkstoffen in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen aus drei Wirkstoffen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung und auch über die Wirkung der bekannten Kombinationen mit synergistischem Effekt hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Beispiel 1

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/protektiv

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung werden handelsübliche Wirkstoff-Formulierungen mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Leptosphaeria nodorum* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

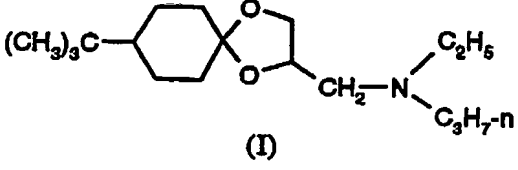
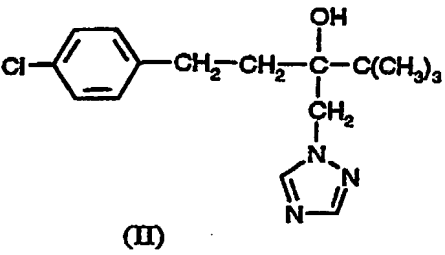
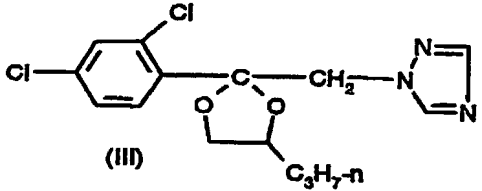
Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

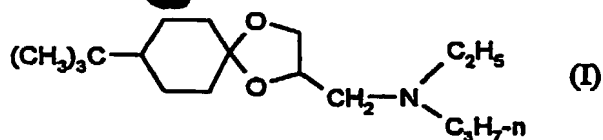
Tabelle 1

Leptosphaena nodorum-Test (Weizen)/protektiv

Wirkstoff	Wirkstoffaufwand- menge in g/ha	Wirkungs- grad in % der unbe- handelten Kontrolle
<u>Bekannt:</u>  (I)	250	18
 (II)	166,5 + 83,25	} 75
 (III)		
<u>Erfindungsgemäß:</u> (I) + (II) + (III) } (4:2:1)	142,75 + 71,5 + 35,75	} 83

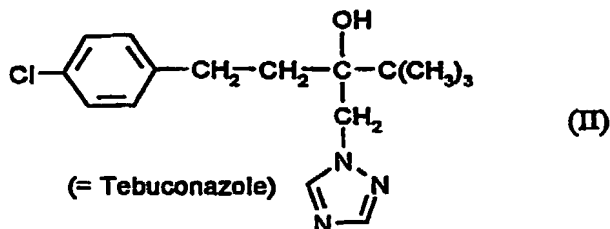
Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination, bestehend aus
 A) 8-t-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[5,4]-decan der Formel



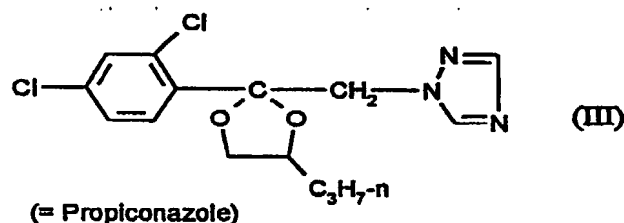
und

B) 1-(4-Chlor-phenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol der Formel



und

C) 2-(2,4-Dichlor-phenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan der Formel



2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wirkstoffkombinationen das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel (I) zu Wirkstoff der Formel (II) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 1,5 und zu Wirkstoff der Formel (III) zwischen 1 : 0,1 und 1 : 1,5 liegt.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.

5. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.